

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-174604

(43)Date of publication of application : 03.10.1984

(51)Int.Cl.

C08F 12/26  
 C08L101/00  
 G02F 1/03  
 //(C08L101/00  
 C08L 25/18 )

(21)Application number : 58-049789

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1983

(72)Inventor : ISHIHARA SHOICHI  
 NITTA KOJI

## (54) ELECTRO-OPTICAL MATERIAL

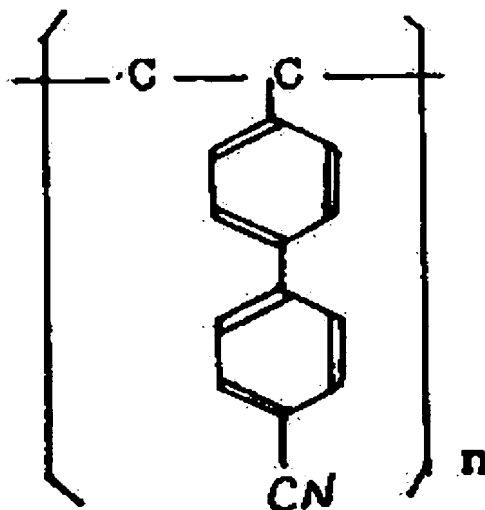
## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled material free from birefringence, having high optical uniformity, excellent mechanical strength, and remarkably high Kerr effect, and composed of a dielectric polymer exhibiting birefringence in an electrical field by the secondary electro-optical effect and containing a specific side-chain terminal group.

CONSTITUTION: A dielectric polymer (e.g. of formula) having nitro group or cyano group at the terminal of the side chain and exhibiting birefringence in an electrical field by the secondary electro-optical effect, is synthesized so as to introduce a nitro group or cyano group at the terminal of the side chain interposing a resonance system of preferably benzene ring, biphenyl ring, etc. between the terminal group and the main chain. The obtained polymer is used as the objective material.

EFFECT: It facilitates the miniaturization of an optical modulation element, polarization element, etc.

USE: An electro-optical element integrated with optical wave-guide and a thin-film dye laser, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-174604

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 12/26  
C 08 L 101/00  
G 02 F 1/03  
// (C 08 L 101/00  
25/18 )

識別記号

庁内整理番号  
7016-4 J  
7823-4 J  
7448-2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)10月3日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 6 頁) + )

⑮ 電気光学材料

⑯ 特 願 昭58-49789

⑰ 出 願 昭58(1983)3月24日

⑱ 発 明 者 石原将市  
門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 新田恒治

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社  
門真市大字門真1006番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

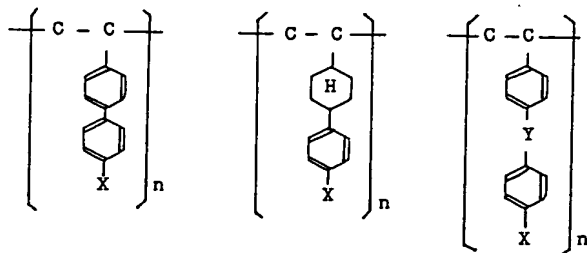
1、発明の名称

電気光学材料

2、特許請求の範囲

(1) 電圧印加時に2次の電気光学効果により複屈折を生じる誘電性高分子よりなり、前記誘電性高分子の側鎖末端がニトロ基あるいはシアノ基であることを特徴とする電気光学材料。

(2) 前記誘電性高分子が下記的一般式



[ において、n は 1 以上の整数を表わし、

X はニトロ基またはシアノ基を示し、Y は

$-N=N-$ ,  $-N=N-$ ,  $-C(=O)-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-N-$ ,  $-O-$  または  $-C(=O)-$  を示す。 ]

で表わされる分子鎖のうち、少なくとも 1 種類の分子鎖を含む特許請求の範囲第 1 項記載の電気光学材料。

(3) 側鎖末端がニトロ基あるいはシアノ基であり電圧印加時に2次の電気光学効果により複屈折を生じる誘電性高分子と、前記誘電性高分子を相溶する高分子との固溶体からなる電気光学材料。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、2 次の電気光学効果を利用する光変調素子や光偏向素子等に用いられる電気光学材料に関するものである。

従来例の構成とその問題点

電気光学効果とは、物質の屈折率が外部電界によって変化する現象であって、電界の 1 次に比例する効果と 2 次に比例する効果とがあり、それぞれポッケルス効果、カー効果と呼ばれている。

例えばポッケルス効果を有する材料としては、 $KH_2PO_4$  (KDP),  $NH_4H_2PO_4$  (ADP),  $LiNbO_3$ ,  $P L$

Z T等の中心対称性のない無機結晶が知られており、カー効果のみを有する材料としては、

$\text{Ba}_2\text{Na}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ 等の中心対称性を有する無機物やニトロベンゼン、二硫化炭素等の有機液体、p-ニトロフェノール、p-ニトロトルエン、p-シアノアニリン等の極性物質を溶媒に溶解した溶液、等方相状態のネマチック液晶などが知られている。

これらの物質を電気光学変調素子、あるいは電気光学偏光素子として使用するに当たり、単結晶材料の場合には次のような問題がある。

- ① 結晶自身が複屈折性を有し、かつその複屈折率が温度に依存するため素子の温度を厳密にコントロールしなければならない。
- ② 結晶自体の複屈折により生じる透過光の抑制作用(リターデーション)を打消すために、波長板をそう入せねばならない。
- ③ 一般に硬質でもろく、光学的に均一で大きなものは得難い。
- ④ 高価である。

一方、電気光学効果を有する有機物の場合には、

性高分子を、これに対して相溶性を有する高分子物質中に均一に分散させることにより得られる固溶体よりなることを特徴とする。

本発明によれば、複屈折性を有さず、光学的に均一で、かつ機械的強度に優れ、しかもニトロベンゼンの50倍以上のカー定数を有する電気光学材料を得ることが可能である。また、本発明の電気光学材料を使用することにより、ポリメチルメタクリレートなどの光導波路や薄膜染料レーザなどと一体化された電気光学素子を得ることも可能である。

#### 実施例の説明

大きな2次の電気光学効果を示す誘電性高分子は、側鎖末端に双極子能率の大きな電子吸引性基を導入することによって得られる。特に前記誘電性高分子の側鎖末端として、芳香族環や複素芳香族環などの共鳴系を介して、共鳴効果の立場から見た電子吸引性基(-R置換基)を導入したものは非常に大きな2次の電気光学効果を示す。

この場合芳香族環としては、分子の長軸方向と

それ自身が液体の場合はもちろん、そうでない場合でも適当な溶媒に溶解させて液体の形で使用するため、無機結晶の場合に見られる物質自体の複屈折性に起因する問題はないものの、素子製作上次のような問題を有する。

- ① 電極を封入したガラス容器が必要であり、このことが素子の小型化に対する制約となっている。
- ② 前記ガラス容器が機械的に弱く破損しやすい。

#### 発明の目的

本発明は、複屈折性を有さず、光学的に均一で、かつ機械的強度に優れ、しかもニトロベンゼンの50倍以上のカー効果を示すと同時に、素子の小型化を容易にする電気光学材料を提供することを目的とする。

#### 発明の構成

本発明の電気光学材料は、電界印加時に2次の電気光学効果により複屈折を生じる誘電性高分子よりなり、前記誘電性高分子の側鎖末端がニトロ基あるいはシアノ基であるもの、および前記誘電

それに直交する方向の誘電率の異方性が大きいほうが一般にカー効果の大きさを表わすカー定数が大きい。ため、ベンゼン環やビフェニル環のほうが、ナフタレン環やアントラセン環、ピレン環よりも適格である。また、合成の容易さからしても、芳香族環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ターフェニル環が優れている。また、複素芳香族環についても同様のことが言える。

共鳴効果の立場から見た電子吸引基性としては、  
 $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  
 $\text{R}$

$-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CF}_3$ などがあるが、双極子能率が大きく、かつ崇高くないということより、ニトロ基( $-\text{NO}_2$ )やシアノ基( $-\text{C}\equiv\text{N}$ )が優れている。

このような要件を満たす側鎖グループとしては、第1表に示すようなp型ネマチック液晶と類似の構造を持った置換基が考えられる。

第 1 表

置換基№	置換基の構造
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	

(ここにおいて、Xはシアノ基またはニトロ基を示し、Yは $-N=N-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}-$ 、 $-COO-$ 、 $-COS-$ 、または $-CH=N-$ を示す。)

第1表の置換基№1～№12のなかでは、側鎖グループとしては、合成が容易である、大きな2次の電気光学効果を示す誘電性高分子が得られる、薄膜化が容易である、などの理由より№2、№4、№5の置換基が好ましい。ここにおいて、第1表は側鎖グループとなりうる置換基の一部を例示したものであり、これにより何ら本発明の電気光学材料の構造を制限するものではない。

また、前記誘電性高分子をこれに対して相溶性を有する高分子物質中に均一に分散させて得られる固溶体も、大きな2次の電気光学効果を示す。前記誘電性高分子の分散割合にほぼ比例してカー定数の値は変化するため、前記誘電性高分子そのものに比べて2次の電気光学効果は小さいが、薄膜状にした場合の成膜性や強度は向上する。

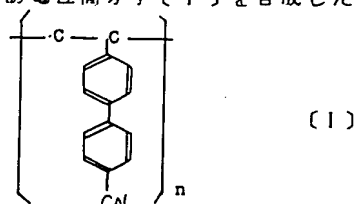
前記誘電性高分子を分散する高分子物質として

は、透光性の点から透明なものが好ましく、前記誘電性高分子との相溶性に優れていなければならない。代表的な高分子物質としてはフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、ジアリルフタレート樹脂などの熱硬化性樹脂や、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ABS樹脂、メタクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニルなどの熱可塑性樹脂が使用可能である。

以下に本発明の実施の態様を詳細に説明する。

#### 実施例1

誘電性高分子として下記の一般式でその構造が表わされる誘電性高分子〔I〕を合成した。



(ここにおいてnは1以上の整数を表わしている) 誘電性高分子〔I〕は黄色がかった透明な物質であり、トルエンに可溶であった。誘電性高分子〔I〕をトルエンに溶解後、吸引濾過により不溶分を除去したのち再びトルエンを取り除き、得られる固形物を光学研磨し、第1図に示されるような5mm×3mm×1mmの電気光学材料1を得た。この電気光学材料1の5mm×3mmの相対する面2、3に電極4、5として黄銅片をそれぞれ取りつけ、電気光学効果測定のためのセル6とした。そして、このセル6を用い、第2図に示されるような測定系によって誘電性高分子〔I〕のカー定数の大きさを測定した。

第2図において、セル6は変調電源7より電力の供給を受ける。8、9は偏光板(ただし、以下は9を検光子と称する。)であり、それらの偏光軸は互いに直交した位置関係にあり、また、セル6の電界印加方向とは45度傾けて配置してある。セル6に電界が加わらない場合、電気光学材料1は等方向であるから、光線10は偏光方向を変え

ないでセル6中を通過するため、偏光板の配置から考えて検知器11に光線10は達しない。セル6に電界が加われば電気光学材料1は複屈折性を示し、電界印加方向と、それに垂直な方向との屈折率に差異が生ずるため、それぞれの方向の電界成分の位相速度が異なり、位相差が生じる。このため、セル6を通過した光は、一般にはだ円偏光となっている。従って、一部の成分は検光子9を通過できるようになり、検知器11には光線が到達するようになる。

前記の位相差が $\pi$ ラジアン（半波長に相当）になった時、セル6を通過した光は検光子9と同一の偏光方向を持つ直線偏光に変化し、光線10は、ほぼ100%検知器11に到達するようになる。この時のセル6に加わる電圧を半波長電圧( $V_\pi$ )という。

本実施例において被変調光線10としてHe-Neレーザ光(633nm)を用いた場合、セル6に電圧を加えていくと検知器11の出力は592Vで最高に達した。この値は前記光学位相差が $\pi$ ラ

ジアンに達したことを示すもので、半波長電圧( $V_\pi$ )に相当する。セル6における電極間隔 $d$ を1mmとし、光線通過方向の電極長さ $l$ を5mmとした場合、カー定数 $B$ は、

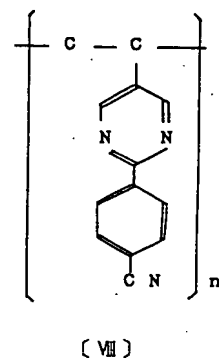
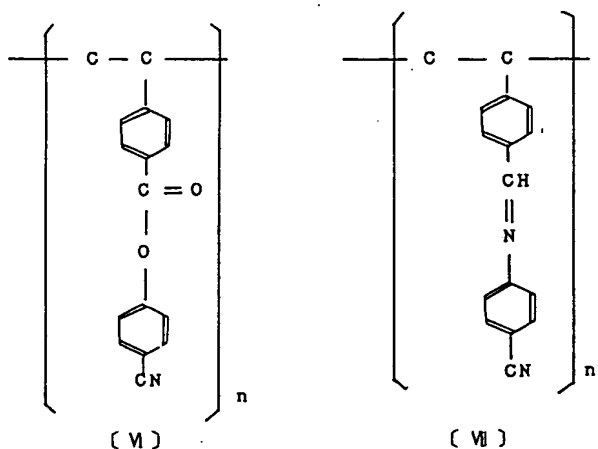
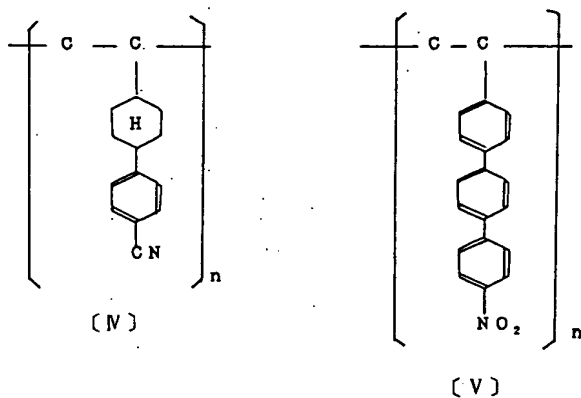
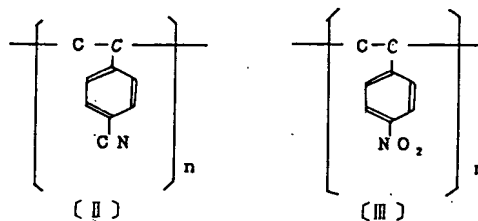
$$B = d^2 / 2 l V_\pi^2$$

として計算されるので、誘電性高分子〔I〕のカー定数 $B$ は $2.85 \times 10^{-8} \text{m/V}^2$ となる。

この値はニトロベンゼンの約95倍に相当し、しかも電界を印加しない時には電気光学材料1は複屈折性を有しない透明固体であるなどその実用的価値は非常に高い。

#### 実施例2

誘電性高分子として下記的一般式でその構造が表わされる誘電性高分子〔II〕～〔VII〕を合成した。



次にそれぞれの誘電性高分子〔II〕～〔VIII〕について、実施例1と同様の方法で半波長電圧 $V_\pi$ を測定し、カー定数 $B$ の大きさを求めたところ、第2表の値が得られた。測定はいずれも室温で行なった。

第 2 表

誘電性高分子	半波長電圧 $V_{\pi}$ [V]	カー定数 $B$ (cp/V <sup>2</sup> )
(I)	5760	$3.01 \times 10^{-10}$
(II)	6415	$2.43 \times 10^{-10}$
(IV)	608	$2.70 \times 10^{-8}$
(V)	3690	$7.34 \times 10^{-10}$
(VI)	788	$1.61 \times 10^{-8}$
(VII)	698	$2.05 \times 10^{-8}$
(VIII)	1110	$8.10 \times 10^{-9}$

第2表より明らかなように、本発明の誘電性高分子はニトロベンゼンのカー定数に比べて、同等以上の大きさのカー定数を有しており、特に誘電性高分子の側鎖がP型ネマチック液晶と類似の構造を持った置換基である場合にはニトロベンゼンの100倍近いカー定数を持つなど、その実用的価値は極めて高い。また、これらの誘電性高分子は、従来のカー効果液体と異なり固体として扱うことができるため、その取り扱いには非常に簡単である。

## 実施例3

実施例1で合成した誘電性高分子(I)をトルエンに溶解させた溶液を用い、アルミニウム基板上に乾燥膜厚が5  $\mu$ mとなるようスピンコート法によってコートする。得られた均一な薄膜上にアルミニウムを10mm×10mmの大きさに蒸着し電極とした。このようにして得られた電気光学セルを第2図のセル6の位置におき、実施例1と同様の方法でカー効果の大きさを測定した。本実施例に用いた薄膜状電気光学セルへの光の導入および取り

出しにはプリズムカプラーを用いた。実験の結果半波長電圧  $V_{\pi}$  は2.1Vであった。本実施例では電極間隔  $d$  は5  $\mu$ m、光通過方向の電極長さ  $l$  は10mmであるため、カー定数  $B$  は  $2.83 \times 10^{-8}$  cm/V<sup>2</sup> となる。

この実施例より明らかなように、本発明の誘電性高分子は薄膜状にすることが可能であり、また3V以下の電圧で光変調をすることも可能であるなど、光変調器や光偏向器などの薄膜能動素子に適している。

## 実施例4

実施例2で合成した誘電性高分子(IV)とポリメチルメタクリレート(1)20:80、(2)50:50および(3)80:20の重量比となるようにそれぞれ秤量したのち、これらをトルエン-酢酸ブチル等量混合液に均一に溶解する。その後これらの溶液を実施例3と同様の方法で、アルミニウム基板上に乾燥膜厚が5  $\mu$ mとなるようにスピンコート法によってコートする。このようにして得られたそれぞれの薄膜に電極としてアルミニウムを

10mm×10mmの大きさに蒸着し薄膜状電気光学セルを作成し、実施例3と同様の方法でそれぞれのカー効果の大きさを測定した。結果を第3表に示す。

第 3 表

誘電性高分子(IV) (wt.%)	ポリメチルメタクリレート (wt.%)	半波長電圧 $V_{\pi}$ [V]	カー定数 $B$ (cp/V <sup>2</sup> )
20	80	4.8	$0.54 \times 10^{-8}$
50	50	3.0	$1.39 \times 10^{-8}$
80	20	2.4	$2.17 \times 10^{-8}$

第3表より明らかなように、本実施例の薄膜状電気光学セルは、ポリメチルメタクリレートを含むため、誘電性高分子単独の場合に比べて小さなカー効果しか示さない。しかし、この場合でも数Vの電圧で光変調が可能なうえ、誘電性高分子単独の場合に比べて薄膜強度が大きく、機械加工も容易であるなど、その実用的価値は大きい。また、

第3表より誘電性高分子とバインダー樹脂とからなる電気光学材料のカー定数の大きさは、誘電性高分子の含有割合にほぼ比例することがわかる。

更に、比較例として、誘電性高分子〔N〕を全く含まないポリメチルメタクリレート単独の薄膜を作成し、上記と同様の方法でカー効果の大きさを測定したところ、この試料はカー効果を示さなかった。

#### 発明の効果

以上のように本発明の電気光学材料は、次のような効果を有する。

- (1) ニトロベンゼンの100倍近い2次の電気光学効果を示す。
- (2) 複屈折性を有さず、光学的に均一な固体が得られる。
- (3) 機械的強度に優れ、かつ、機械加工が容易である。
- (4) 薄膜化、小型化が容易である。

#### 4、図面の簡単な説明

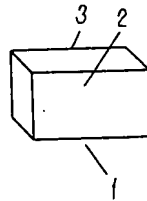
第1図は本発明の一実施例に依る電気光学材料

の外観斜視図、第2図は電気光学効果の測定系を示す概略図である。

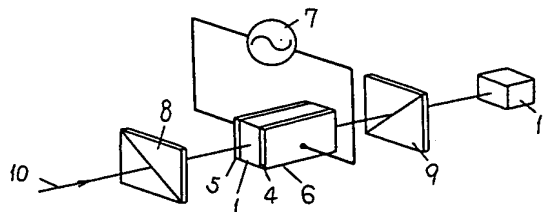
1……電気光学材料、4、5……電極、7……変調電源、8、9……偏光板、11……検知器。

代理人の氏名 井理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和58年特許願第 49789 号(特開昭  
59-174604 号, 昭和59年10月3日  
発行 公開特許公報 59-1747 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C08F 12/26		7445-4J
C08L101/00		7019-4J
G02F 1/03		8106-2H
//( C08L101/00 25/18 )		

手続補正書

昭和53年7月14日

特許庁長官殿



1 事件の表示

昭和58年特許願第 49789 号

2 発明の名称

電気光学材料

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
名称 (582) 松下電器産業株式会社  
代表者 谷井昭雄

4 代理人

T 571

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内

氏名 (6152) 弁理士 栗野重孝  
(姓か1名)  
[連絡先 電話(東京)434-9471 東京特許分室]



5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



e、補正の内容

- (1) 明細書第10頁第20行の「等方向」を「等  
方性」に訂正します。
- (2) 同第11頁第5～6行の「の電界成分の位相  
速度」を「に伝搬する光の位相」に訂正します。